

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-115879  
 (43)Date of publication of application : 06.09.1980

(51)Int.Cl. C07D307/89

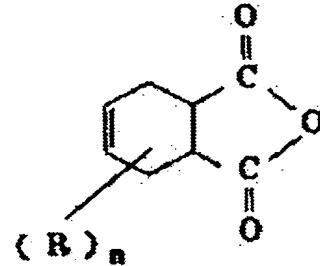
(21)Application number : 54-022008 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 28.02.1979 (72)Inventor : SAMEJIMA HIROSHI  
 MIURA MARENORI

## (54) ISOMERIZATION OF TETRAHYDROPHthalic ANHYDRIDE AND ITS DERIVATIVE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a tetrahydrophthalic anhydride and its derivative into isomer compounds for use as a curing agent of an epoxy resin, by treating the tetrahydrophthalic acid and its derivative in the presence of a low-priced isomerization catalyst of a halogen and a halogenated alkaline (earth) metal under heating.

CONSTITUTION: A tetrahydrophthalic anhydride and its derivative shown by the formula (R is 1W6C alkyl or alkenyl; n is 0W4) are treated in the presence of an isomerization catalyst of a halogen and a halogenated alkaline (earth) metal under heating at 120W250° C to give their isomer compounds. Potassium iodide and lithium bromide are cited as the most preferably isomerization catalysts and the amount of the catalyst is not less than 0.005wt% (preferably 0.01W3.0wt%) based on the starting material shown by the formula. Δ4-tetrahydrophthalic anhydride and its 3-or 4-methyl derivative may be cited as the starting material shown by the formula and the main reaction is a reaction wherein these double bonds shift to Δ1-position so that the isomer compounds become liquid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭55-115879

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 D 307/89

識別記号

厅内整理番号  
 7043-4C

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月6日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ テトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体の異性化方法

⑯ 特 願 昭54-22008

⑰ 出 願 昭54(1979)2月28日

⑯ 発明者 鮫島浩

茨城県稻敷郡阿見町大字若栗13  
 15番地三菱油化株式会社中央研究所内

⑯ 発明者 三浦希機  
 茨城県稻敷郡阿見町大字若栗13  
 15番地三菱油化株式会社中央研究所内

⑯ 出願人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5  
 番2号

⑯ 代理人 弁理士 中谷守也

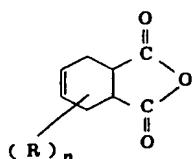
## 明細書

## 1. 発明の名称

テトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体の異性化方法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式



(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を示し、nは0～4の数を示す。)

で表わされるテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体を、ハロゲン、ハロゲン化アルカリ金属及びハロゲン化アルカリ土類金属よりなる群から選ばれた1種以上の異性化触媒の

存在下で加熱処理をすることを特徴とするテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体の異性化方法。

2. テトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体が△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、又はこれらの任意の2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 異性化触媒の存在量がテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体に対して0.005重量%以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4. 加熱処理温度が120～250℃である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体の異性化方法に関するものである。

テトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体

はナフタ分解油等から得られる各種ジエン類や合成ジエンオリゴマー類と無水マレイン酸との付加反応によつて得られる。そして、かかるテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体類はエポキシ樹脂の硬化剤及びアルキド樹脂の酸成分その他種々の用途があるが、これらの用途に使用するに先立つて、その物性を変化させる等の種々の目的で異性化するのが望ましいことがある。本発明はかかる目的に使用されるテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体類の異性化方法に関するものである。

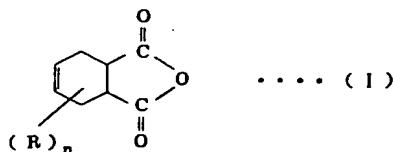
従来、テトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体類の異性化方法としては種々の方法が提案されているが、従来法は必ずしも充分に満足できる方法でなかつた。

たとえば、米国特許第2,764,597号明細書においては、△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、その遊離酸及びそのエステル類をPd又はRuを異性化触媒として異性化すること

-3-

本発明者等はテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体類の異性化反応について種々研究を行なつた結果、安価な異性化触媒によつてテトラヒドロ無水フタル酸類を極めて有効に異性化できる方法の開発に成功したのである。

すなわち、本発明は、一般式



(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を示し、nは0～4の数を示す。)

で表わされるテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体を、ハロゲン、ハロゲン化アルカリ金属及びハロゲン化アルカリ土類金属よりなる群から選ばれた1種以上の異性化触媒の

特開昭55-115879(2)  
により、△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸を得ているが、この方法は異性化触媒として高価な貴金属類を必要とする欠点があつた。

また、特公昭45-15495号公報には、3(および4)-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を異性化触媒としてのポリリン酸、又はBF<sub>3</sub>・オクタノン(エチルエーテル、酢酸)の存在下で加熱処理して液状化させる方法の提案があるが、この方法は3(および4)-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、すなわち3-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸と4-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸の混合物に対してしか有効に液状化効果を発揮できない。すなわち、この方法は3-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、又は4-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸の単一化合物に対しては液状化の目的を達成せしめることができない。

-4-

存在下で加熱処理をすることを特徴とするテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体の異性化方法である。

本発明において異性化反応の対象となるテトラヒドロ無水フタル酸及びその誘導体は上記一般式(1)で表わされる化合物である。かかる化合物としては、たとえば△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、3-ブチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸、3-ブチニル-3-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。これらの化合物は单一の化合物としても、また任意の2種以上の混合物としても、本発明の原料とすることができる。そして、本発明の異性化方法においては、これらの△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸及びそのアルキル又はアルケニル誘導体が、主反応として△<sup>4</sup>-一位から△<sup>1</sup>-一位への二重結合の移動反応を起し、その結果とし

-5-

-6-

て、主生成物として  $\Delta^1$ -テトラヒドロ無水フタル酸及びそのアルキル又はアルケニル誘導体、すなわち無水マレイン酸誘導体を生成する。したがつて、本発明の異性化方法は、換言すれば無水マレイン酸誘導体の製造法であるともいえる。

また、本発明の異性化方法においては、原料化合物(Ⅰ)が常温で固体の化合物である場合には、異性化生成物が常温で液状のものとして得られることが多い。これはその異性化反応によつて数種の幾何及び構造異性体を生成し、それらの数種の異性体の共存によつて凝固点を低下させると推測される。したがつて、本発明の異性化方法は固体の原料化合物(Ⅰ)の液状化処理方法として利用することができる。

本発明においては、その異性化触媒としてハロゲン、ハロゲン化アルカリ金属及びハロゲン化アルカリ土類金属が使用される。好ましい異性化触媒としては、ハロゲンでは臭素

-7-

塙層に原料酸無水物の蒸気を所望の反応温度で通して、本発明の加熱処理を行わせることも可能である。

本発明における加熱処理条件は、加熱温度があまり低温では異性化に長時間を要するし、あまり高温では分解反応や樹脂化物生成反応が多くなり、目的の異性化物の収率を低下させる。そしてその反応温度は、通常、120～250°C、好ましくは150～230°Cである。また、加熱処理時間は、触媒量及び反応温度によつて変化し、一般に一般的な規定ができないが、通常、10分～10時間、好ましくは0.5～3時間である。

また上述のように、軽石、活性炭、けいそう土、シリカゲル、モレキュラーシーブ等の粗体に異性化触媒を粗持させ、その粗持触媒層に原料酸無水物の蒸気を通過させて連続的に加熱処理をできるが、このような場合には200～250°Cの高温で短時間処理をするのが望ましい。

-8-

特開昭55-115879(3)

及び臭素があげられ、ハロゲン化アルカリ金属では臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化ルビジウム、臭化セシウム及び臭化セシウム等があげられ、ハロゲン化アルカリ土類金属では臭化カルシウム、臭化マグネシウム及び臭化バリウム等があげられる。特に好ましい異性化触媒は臭化カリウム及び臭化リチウムである。本発明における異性化触媒は2種以上を併用するのをさまたげない。

本発明における異性化触媒の使用量は、出発原料の上記一般式(Ⅰ)で表わされる化合物に対して0.005重量%以上、好ましくは0.01～3.0重量%である。これら異性化触媒の添加は、加熱溶融した原料酸無水物に直接に添加してもよいし、水やアセトン等の溶媒に溶解して添加するなどの他の方法で添加してもよい。また、異性化触媒を適当な粗体に粗持させたものを充填塔に充填し、その充

-8-

本発明の方法にしたがつて処理して得られる異性化生成物は触媒量が少い場合には、そのまま蒸留して精製してもよいが、遊離のハロゲンによつて着色があるのでチオ硫酸ソーダ(ハイポ)の、たとえば10%水溶液で洗浄後、蒸留するのが好ましい。また、脱色のために活性炭処理、けいそう土等の干過助剤添加、さらには水分を除くための適当な脱水剤処理等をしてから干過し、蒸留してもよい。

本発明の方法によつて得られる異性化生成物はエポキシ樹脂硬化剤、アルキド樹脂の酸成分として有利に使用することができる。また、この生成物はアミド、イミド、エステル、塙層付加物、アルキレンオキサイド付加物等に変成して防錆剤に使用することができ、さらにマグネシウム、アルミニウムの塙としてグリースのベース油、ジエスチルとしてゴム、樹脂(特に塙ビ)の可塑剤としても用いることができる。

-10-

特に、この異性化生成物は各種のエポキシ樹脂類、たとえば塙内弘編、昭和45年9月30日、昭晃堂発行の「エポキシ樹脂」の第3章及び第4章に記載されているような各種のエポキシ樹脂用の硬化剤として使用すれば優れた硬化性能を發揮できる。この異性化生成物をエポキシ樹脂硬化剤として使用する場合の使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して通常、50～120重量部、好ましくは70～100重量部である。

また、この異性化生成物をエポキシ樹脂硬化剤として使用する場合に、必要に応じて他の酸無水物硬化剤などの硬化剤を併用してもよい。たとえばヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジツク酸、無水フタル酸、無水ビロメリント酸、ドデセニルサクニツク酸無水物、無水ナジツク酸及び無水クロレンド酸等があげられる。

さらに、この異性化生成物をエポキシ樹脂

特開昭55-115879(4)

硬化剤として使用する場合には、必要に応じて硬化促進剤を併用することができる。たとえば、トリアルキルアミン、N-ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン、ビペリジン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールのヘキサエート、イミダゾール類(たとえば2-エチル-4-メチルイミダゾール)、ジシアジアミド及びトリフエニルホスフィン等を硬化促進剤として併用することができる。硬化促進剤の併用量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1～5重量部が好ましい。

次に本発明の方法における出発原料である上記一般式(I)で表わされる化合物の1種である4-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸(以下、これを「4-Me-△<sup>4</sup>-THPA」という。)と3-メチル-△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸(以下、これを「3-Me-△<sup>4</sup>-THPA」という。)の製

-11-

-12-

造例、実施例、比較例及び実験例をあげて説明する。

#### 4-Me-△<sup>4</sup>-THPA 製造例

無水マレイン酸196g(2.0モル)を攪拌、温度計、コンデンサー、滴下ロート及び塩素導入管を付設した容量18の四つロフラスコに入れ、さらにトルエン100mlを加えた。室温で攪拌しながら143g(2.1モル)のイソブレンを徐々に滴下した。反応熱のために温度が上昇するので、ウォーターバスで冷却して、反応温度を70～80°Cに保つた。約0.5時間かつてイソブレンの滴下を終了した。さらに反応を完結させるために70～80°Cで約1時間攪拌した。

反応終了後、過剰のイソブレン、溶媒のトルエンを100°C以下の温度でアスピレーターで吸引して留去した(減圧度20mmHg)。さらに、減圧蒸留して(0.5～1mmHg、留出温度105～110°C)、4-Me-△<sup>4</sup>-THPAを得た。

#### 3-Me-△<sup>4</sup>-THPA 製造例

無水マレイン酸196g(2.0モル)、1,3-ベンタジエン143g(2.1モル)及びキシレン100mlを容量28のステンレス製オートクレーブに仕込んだ。反応熱による温度上昇を制御しながら、温度を約90～100°Cに保つて、3時間攪拌した。

反応終了後、過剰の1,3-ベンタジエン、溶媒のキシレンを100°C以下の温度でアスピレーターで吸引して留去した(減圧度20mmHg)。さらに、減圧蒸留して(0.5～1mmHg、留出温度105～110°C)、3-Me-△<sup>4</sup>-THPAを得た。

#### 実施例1

市販の△<sup>4</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸(以下、「△<sup>4</sup>-THPA」という。)50gを、攪拌機、温度計、コンデンサー、塩素導入管を付設した四つロフラスコに入れ、約130°Cに加熱して溶解した。

これに液化ナトリウム0.15gを加え、

-13-

-14-

200°Cで6時間攪拌した。反応終了後、トルエン50mlを加え、10%ナオ硫酸ソーダ水溶液50mlで洗浄した。次いで、水洗後、水層を除き、油層に脱水剤として無水硫酸ソーダを加えて脱水後、減圧度0.5~1=Hgで単蒸留した。

110~150°C/0.6~1=Hgの留分として約50gの白色固体生成物を得た。このものの融点は73~74°Cであつた。また、このもののNMRスペクトル分析結果は、第1図に示すとおりであつた。すなわち、そのスペクトルは原料の△<sup>4</sup>-THPAの実験スペクトルに対し、点線のとおりのスペクトルを示した。これらのデーターから、この生成物は△<sup>1</sup>-テトラヒドロ無水フタル酸(以下、「△<sup>1</sup>-THPA」という。)を主成分とすることが確認された。

#### 実施例2~10

触媒の種類、触媒量、反応時間、反応温度及び触媒添加方法を表-1に記載のようにし

特開昭55-115879(5)  
て行ない、そのほかは実施例1の方法と同様にして△<sup>4</sup>-THPAを加熱処理した。

生成物を実施例1の方法と同様にして後処理した後の生成物の収率及び融点は表-1に示すとおりであつた。また、この実施例2~10において得られた生成物は、NMRスペクトル分析等の結果から、その主成分が△<sup>1</sup>-THPAであることが確認された。

以下省略

表-1

実施例	触媒の種類 ■2	触媒量 ■2	触媒添加方法	反応温度 / 反応時間	生成物	
					収率(%)	融点
2	LiBr	0.3	そのまま添加	200°C/6時間	90	73~75°C 74~75°C
3	I <sub>2</sub>	"	"	"	85	"
4	CaI <sub>2</sub>	"	"	"	88	"
5	C <sub>6</sub> I <sub>5</sub>	"	"	"	90	"
6	MgBr <sub>2</sub>	0.5	"	210°C/8時間	85	"
7	NaI	1.0	"	180°C/5時間	90	"
8	LiBr	0.05	50%水溶液として そのまま添加	200°C/6時間	85	73~76°C 74~76°C
9	KI	3.0	"	180°C/1時間	80	"
10	Br <sub>2</sub>	0.3	"	200°C/6時間	91	74~76°C

注) ■1: 収率は原料化合物に対する重量%。  
■2: 原料酸無水物に対する重量%。

#### 実施例11

上記の製造例で得られた4-Me-△<sup>4</sup>-THPA 60gを攪拌機、温度計、コンデンサー及び塩素導入管を付設した四つロフラスコに入れ、約100°Cに加熱して溶解した。これに汎化ナトリウム0.3gを加え、210°Cで4時間加熱攪拌した。

反応終了後、クロロホルム50mlを加え、10%ナオ硫酸ソーダ水溶液50mlで洗浄した。水洗後、水層を除き、油層に脱水剤として無水硫酸ソーダを加えて脱水した後、減圧度0.5~1=Hgで単蒸留した。105~115°C/0.5~1=Hgの留分として、淡黄色の液状生成物54g(収率90%)を得た。

この生成物は融点が82~84であつた。また、この生成物が4-Me-△<sup>1</sup>-THPAを主成分とする異性体混合物であることは、GC、IR及びNMR分析の結果から確かめられた。第2図は実施例11における原料の△<sup>4</sup>-THPAのNMRスペクトルである。

-Me- $\Delta^4$ -THPA (実線) 及びその生成物 (点線) のスペクトルを示すものである。

この液状生成物は、5°Cの冷蔵庫内、-20°Cの冷蔵庫内、及び常温(20~25°C)で2か月放置したが、いずれも結晶化しなかつた。また、その粘度(E型粘度計)は25°Cで42cpsであつた。

#### 実施例12~19

上記製造例で製造した4-Me- $\Delta^4$ -THPA及び(又は)3-Me- $\Delta^4$ -THPAに対して、触媒の種類、触媒量、反応時間、反応温度及び触媒添加方法を表-2に記載のとおりとして、その他は実施例11の方法に準じて加熱処理を施した。

得られた生成物を実施例11の方法に準じて後処理し、それぞれ表-2に記載の粘度を有する液状生成物を同表に記載の收率で得た。この実施例12~19において得られた生成物も4-Me- $\Delta^4$ -THPAを主成分と

特開昭55-115879(6)  
することは、NMR分析等によつて確かられた。

これら実施例12~19で得られた液状生成物はいずれも液状安定性に優れ、実施例11におけると同様の各温度で2か月保持したが、いずれも結晶を生成しなかつた。

以下省略

-19-

-20-

表 一 2

実施例	原 料	触媒の種類	触媒量 (%) <sup>※1</sup>	触媒添加方法	反応温度 反応時間	液状生成物粘度 <sup>※2</sup>	同收率
12	4-Me-体 <sup>※3</sup>	KI	0.5	そのまま添加	210°C/4時間	44 cps	91%
13		LiBr	0.3	"	200°C/1時間	32 "	90%
14		"	2.0	"	170°C/1.5時間	36 "	92%
15	3-Me-体 <sup>※4</sup>	"	0.3	"	200°C/1時間	42 "	90%
16		NaI	1.0	"	210°C/4時間	48 "	89%
17		CsI	2.0	"	"	47 "	88%
18	混合体 <sup>※5</sup>	LiBr	0.5	"	200°C/1時間	33 "	91%
19	4-Me-体	LiBr	0.02	50%水溶液として添加	200°C/1時間	35 "	90%

注) <sup>※1</sup> : 原料及無水物に対する重量%

<sup>※2</sup> : cps (25°C)

<sup>※3</sup> : 4-Me- $\Delta^4$ -THPA

<sup>※4</sup> : 3-Me- $\Delta^4$ -THPA

<sup>※5</sup> : 4-Me- $\Delta^4$ -THPA / 3-Me- $\Delta^4$ -THPA  
= 6 / 4 (重量比) の混合物

なお、実施例11～19におけるように、 $\alpha$ -Me- $\Delta^4$ -THPA又は $\alpha$ -Me- $\Delta^4$ -THPAに対して本発明の異性化方法を適用したときに液状生成物を生ずるのは、異性化反応により数種の幾何及び構造異性体を生成し、それらの共存によって凝固点を低下させると推測される。

#### 実験例

エピコート828（シエル化学社商品名、エポキシ当量189、2,2-ビス（ $\alpha$ -ヒドロキシフェニル）プロパンのグリシジルエーテル）100部（重量部、以下同じ）、実施例11において得られた液状 $\alpha$ -Me- $\Delta^4$ -THPA 8.0部及び硬化促進剤のベンジルジメチルアミン1部を常温で均一に攪拌混合し、減圧下（2mmHg以下）で脱泡してエポキシ樹脂組成物を調製した。この組成物の粘度は25℃で約20ボイズであり、注型等が極めて容易であった。

この樹脂組成物を80℃で3時間前硬化さ

せ、次いで120℃で6時間後硬化させたところ、表-3に示すとおり強じんな硬化樹脂が得られた。

なお、表-3には比較のために、公知の硬化剤を配合したエポキシ樹脂組成物の配合及びその硬化樹脂物性を付記した。

以下余白

表-3

		実験例の組成物	比較例組成物 <sup>※1</sup>
配合	エピコート828（重量部）	100	100
	硬化剤（”）	8.0	8.0
	BDMA <sup>※2</sup> （”）	1	1
機械的性質	引張り強さ <sup>※3</sup> （kg/cm <sup>2</sup> ）	6.3	6.2
	曲げ強さ <sup>※4</sup> （”）	11.7	12.5
	熱変形温度 <sup>※5</sup> （℃）	123	118
電気的性質	誘電率（ε） <sup>※6</sup>		
	60 Hz	2.99	2.93
	1 KHz	3.01	2.93
	100 KHz	2.99	2.95
	1 MHz	3.07	3.05

注) <sup>※1</sup>： 硬化剤はヘキサヒドロ無水フタル酸

<sup>※2</sup>： ベンジルジメチルアミン  
<sup>※3</sup>： ASTM-D-638-52Tによる。  
<sup>※4</sup>： “ D-790-49Tによる。  
<sup>※5</sup>： “ D-648-45Tによる。  
<sup>※6</sup>： “ D-150-54Tによる。

表-3からわかるように、実施例11において得られた液状の異性化生成物は、エポキシ樹脂硬化剤として、既存のヘキサヒドロ無水フタル酸硬化剤と比較しても、硬化物の機械的性質及び電気的性質になんら遜色を認めなかつた。また、実施例12～19において得られた液状の異性化生成物についてもほぼ同様の結果が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1における原料の $\Delta^4$ -THPA（実線）と生成物の $\Delta^1$ -THPA（点線）のNMRスペクトルを示す。また、第2図は実施例11における原料の $\alpha$ -Me- $\Delta^4$ -THPA（実線）と生成物の $\alpha$ -Me

—△— THPA (点線) の NMR スペクトルを示す。

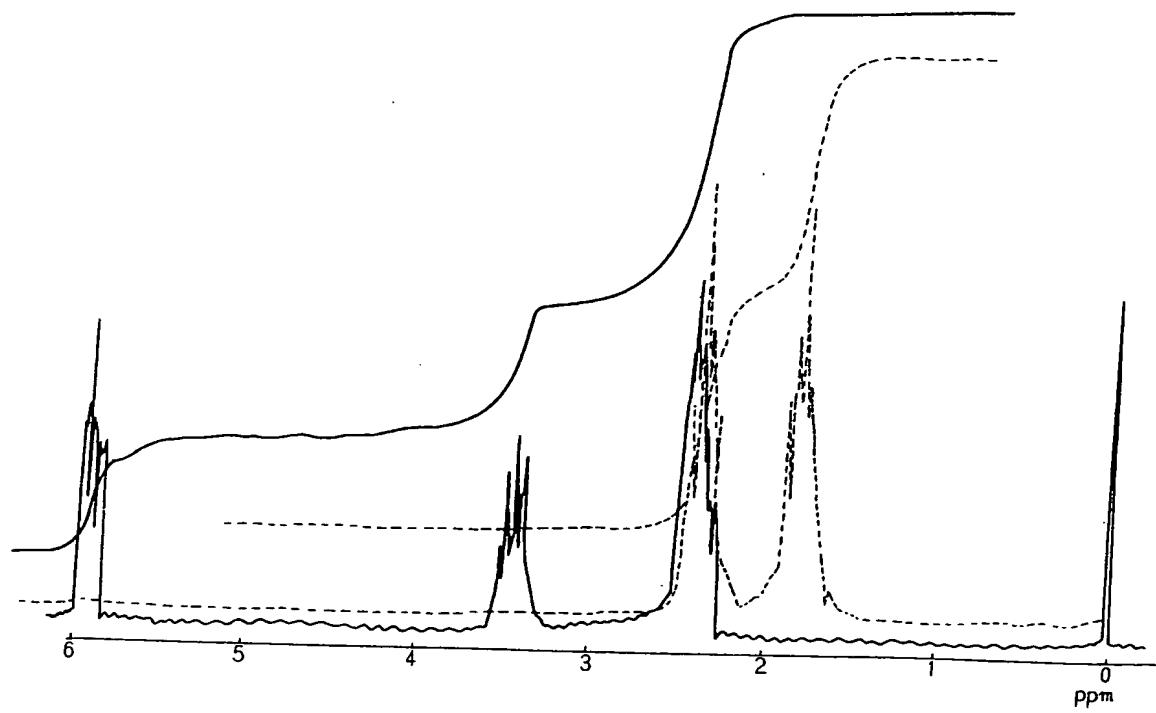
特開昭55-115879(8)

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 中谷守也

-27-

第1図



特開昭55-115879(9)

第2図

